

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002980

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2003-0084702
Filing date: 26 November 2003 (26.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 02 December 2004 (02.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.**

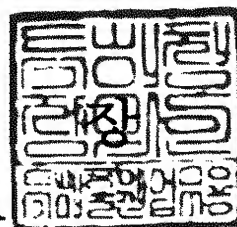
출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0084702 호
Application Number 10-2003-0084702

출 원 년 월 일 : 2003년 11월 26일
Date of Application NOV 26, 2003

출 원 인 : 학교법인 한양학원
Applicant(s) HANYANG HAK WON CO., LTD.

2004 년 12 월 6 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.11.26
【발명의 명칭】	리튬이차전지용 양극활물질 제조방법, 그 방법에 사용되는 반응기 및 그 방법으로 제조되는 리튬이차전지용 양극활물질
【발명의 영문명칭】	Manufacturing process of cathodes materials of lithium second battery, the reactor used therein and cathodes materials of lithium second battery manufactured thereby
【출원인】	
【성명】	선양국
【출원인코드】	4-2000-051090-9
【출원인】	
【성명】	이명훈
【출원인코드】	4-2003-015810-6
【출원인】	
【성명】	강윤정
【출원인코드】	4-2003-044041-5
【출원인】	
【성명】	김길호
【출원인코드】	4-2003-044046-7
【대리인】	
【성명】	박용순
【대리인코드】	9-2000-000185-7
【포괄위임등록번호】	2001-054038-4
【포괄위임등록번호】	2003-035832-1
【포괄위임등록번호】	2003-081106-1
【포괄위임등록번호】	2003-081111-2

【대리인】

【성명】 조현석
【대리인 코드】 9-1998-000547-9
【포괄위임등록번호】 2001-054037-7
【포괄위임등록번호】 2003-028476-1
【포괄위임등록번호】 2003-081107-8
【포괄위임등록번호】 2003-081112-0

【발명자】

【성명】 선양국
【출원인 코드】 4-2000-051090-9

【발명자】

【성명】 이명훈
【출원인 코드】 4-2003-015810-6

【발명자】

【성명】 강윤정
【출원인 코드】 4-2003-044041-5

【발명자】

【성명】 김길호
【출원인 코드】 4-2003-044046-7

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
박용순 (인) 대리인
조현석 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	17 면	17,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】	635,000 원	
【감면사유】	개인 (70%감면)	
【감면후 수수료】	190,500 원	

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 충전밀도가 높은 양극활물질을 설계 합성하였으며 양극활물질 근처에서 생성되는 산을 중화할 수 있는 양쪽성 혹은 염기성 화합물로 표면 개질하여 전지의 충방전특성, 수명특성, 고율특성, 열적 안정성 등이 개선된 구조적으로 안정한 리튬이차전지용 양극활물질을 제공한다.

【대표도】

도 4

【색인어】

양극활물질, 고용량, 충전밀도, 탭밀도, 양쪽성 화합물, 염기성 화합물, 전자전도도

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬이차전지용 양극활물질 제조방법, 그 방법에 사용되는 반응기 및 그 방법으로 제조되는 리튬이차전지용 양극활물질 {Manufacturing process of cathodes materials of lithium second battery, the reactor used therein and cathodes materials of lithium second battery manufactured thereby}

【도면의 간단한 설명】

도1은 반응기의 사시도

도2는 (a) 실시예1에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM (600배) 사진 (b) 비교예1에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM (600배) 사진

도3은 (a) 실시예1에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM (5000배) 사진 (b) 실시예2에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM (5000배) 사진 (c) 실시예3에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM (5000배) 사진

도4는 실시예1, 실시예2, 실시예3에서 제조된 양극활물질의 (a) 질량 당 충방전 곡선 (b) 부피당 충방전 곡선

도5는 실시예1, 실시예2, 실시예3에서 제조된 양극활물질의 충방전 싸이클에 따른 방전용량

도6은 실시예9에서 제조된 양극활물질의 (a) 충방전 곡선과 (b) 충방전 싸이클에 따른 방전용량

도7은 실시예10에서 제조된 양극활물질의 (a)충방전 곡선과 (b)충방전 사이클에 따른 방전용량

도8은 실시예11에서 제조된 양극활물질의 FE-SEM사진 (a) 600배 (b) 10000배

도9는 실시예1에서 제조된 양극활물질의 dQ/dV 곡선

도10a는 Ni K-edge edge XANES spectra 도10b는 Mn K-edge edge XANES spectra
도10c는 Co K-edge edge XANES spectra

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<11> 리튬이온이차전지는 소형, 경량, 대용량 전지로서 1991년에 등장한 이래, 휴대 기기의 전원으로서 널리 사용되었다. 최근 들어 전자, 통신, 컴퓨터산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북PC등이 출현하여 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 이들 휴대용 전자정보통신기기들을 구동할 동력원으로서 리튬이온이차전지에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다. 특히 최근에는 내연기관과 리튬이차전지를 혼성화 (hybrid)하여 전기자동차용 동력원에 관한 연구가 미국, 일본 및 유럽 등에서 활발히 진행 중에 있다. 현재 시판되는 소형 리튬이온이차전지는 양극에 LiCoO_2 를, 음극에 탄소를 사용한다. 현재 활발하게 연구 개발되고 있는 양극재료로서 LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 을 들 수 있다. LiCoO_2 는 안정된 충·방전특성, 우수한 전자전도성, 높은 열적 안정성 및 평탄한 방전전압 특성을 갖는 뛰어난 물질이나, Co는 매장량이 적고 고가인 데다가 인체에 대한 독성이 있기 때문에 다른 양극 재

료 개발이 요망된다. 스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 는 이론용량이 148mAh/g 정도로 다른 재료에 비해 작고, 3차원 터널 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입·탈리시 확산 저항이 커서 확산 계수가 2차원 구조를 갖는 LiCoO_2 와 LiNiO_2 에 비해 낮으며, 얇-텔러 효과 (Jahn-Teller effect) 때문에 싸이클 특성이 좋지 않다. 특히, 55℃ 이상에서의 고온특성이 LiCoO_2 에 비해 열악하여 실제 전지에 널리 사용되고 있지 못하고 있는 실정이다. 따라서 상기 문제점들을 극복할 수 있는 재료로서 층상 결정구조를 갖는 재료들에 관해 많은 연구가 진행되어 왔다. LiCoO_2 와 같은 층상 구조를 갖는 LiNiO_2 는 큰 방전용량을 나타내지만 재료합성에 어려움이 있고 충/방전에 수반하는 결정구조의 변화로 인해 용량이 급격히 감소할 뿐만 아니라 열적 안정성에 문제가 있어 상품화되지 못하고 있다.

<12> LiNiO_2 의 결정구조를 안정화시키기 위해 Ni 사이트의 일부를 Co나 Al, Ti, Mn 등으로 치환하여 충방전 특성과 열적 안정성을 향상시킨 기술이 공지되어 있다. 이중 Ni 사이트의 일부를 Mn으로 치환한 Li-Ni-Mn계 복합산화물이나 Mn 및 Co로 치환한 Li-Ni-Mn-Co계 복합산화물 제조에 관련되는 기술은 많이 알려져 있다. 예를 들면 미국특허 제5264201호에 니켈 (Ni)과 망간 (Mn)의 수산화물 또는 산화물과 과량의 수산화리튬을 혼합하는 고상법이나, 수산화리튬을 수용액중에 포화시킨 수용액에 니켈과 망간의 산화물 등을 슬러리화 한 후 이 슬러리를 진공중에서 감압 건조 후 소성하여 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{MnyO}_2$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$, $y \leq 0.2$)를 얻는 합성방법이 공지되어 있

다. 또 미국특허 제5626635에는 Li-Mn-Ni-O 조성에 대한 기술이, 미국특허 제6040090호와 일본특허평 8-213015호에는 Li-Mn-Ni-Co-O 조성에 관한 기술이 알려져 있다. 또 일본 특허평 8-171910에는 망간과 니켈의 혼합 수용액에 알칼리 용액을 혼합하여 망간과 니켈을 공침시켜 이 공침 화합물에 수산화리튬을 혼합 후 소성하여 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.95$)의 양극활물질을 제조하는 방법이 제안되고 있다. 최근에는 일본특원 2000-227858호에는 LiNiO_2 나 LiMnO_2 에 전이금속을 부분 치환하는 개념이 아니라 니켈과 망간 화합물을 원자레벨에서 균일하게 분산시켜 고용체를 만들어 새로운 개념의 양극활물질이 공지되어 있다.

<13> 더욱이 최근에는 일본 특평2003-238165, 특평2003-203633, 특평2003-242976A, 특평2003-197256A, 특평2003-86182, 특평2003-68299 및 특평2003-59490에는 니켈과 망간 염을 혹은 니켈, 망간 및 코발트 염을 수용액에 용해 한 후, 알칼리 용액을 동시에 반응기에 투입하여 환원제나 불활성 가스로 퍼지 하면서 금속 수산화물이나 산화물을 얻고, 이 전구체를 수산화리튬과 혼합 후 소성하여 충방전 가역성과 열적 안정성이 향상된 고용량 양극활물질 제조에 관한 기술이 공지되어 있다.

<14> 휴대용전자기기의 고성능화에 따라 리튬이차전지는 더욱 고용량화와 대전류화가 요구되며 이를 위해서는 양극활물질의 충전밀도를 올리거나 양극판에 혼합하는 도전재의 양을 줄이는 것에 의해 양극활물질량을 증가시키는 한편 양극활물질의 전자전도성과 이온전도성을 향상시키고 충/방전 사이클에 따른 결정구조가 변하지

않는 양극활물질이 개발되어야 한다. 이를 달성하기 위해 다양한 연구가 이루어져 왔으며, 그 한 방법으로 양극활물질을 구형으로 하여 충전효율을 높이고, 충전효율의 향상에 의해 활물질간의 접촉면적을 늘려 전도성을 향상시키고, 복합 양극층의 도전체 양을 감소시켜 활물질량을 증대시키려는 연구가 진행되었다. 예를 들면, 일본 특평2003-86182, 특평2003-68299 및 특평2003-59490에는 구형 또는 타원형의 수산화 니켈, 코발트, 망간과 수산화 리튬을 혼합, 소성하여 1차입자가 응집되어 2차입자를 형성한 리튬복합수산화물을 제조하는 기술이 공지되어 있다. 그러나 이러한 화합물에서는 1차입자 사이에 상당히 빈틈이 많아 탭 밀도가 리튬코발트산화물에 비해 떨어져 충전할 수 있는 활물질의 양이 감소하여 고용량화가 어렵다.

<15> 최근 고용량 재료로 각광 받고 있는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x \geq 0.7$)는 우수한 충방전 특성과 180 mAh/g 이상의 고용량 특성을 보이거나, 충전시 Ni^{3+} 나 Ni^{4+} 의 불안정성으로 인해 실제전지 사용에 한계가 있다.

<16> 최근 LiCoO_2 대체 재료로 가장 각광받는 층상 결정구조를 갖는 재료로 니켈-망간과 니켈-코발트-망간이 각각 1:1로 혼합된 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 등을 들 수 있다. 이 재료들은 LiCoO_2 에 비해 저가격, 고용량, 우수한 열적 안정성 등의 특성을 나타낸다. 그러나 이 재료들은 LiCoO_2 에 비해 낮은 전자전도도로 인해 고율특성과 저온특성이 열악하며, 낮은 탭 밀도로 인해 용량이 높음에도 불구하고 전지의 에너지 밀도가 향상되지 않는다. 특히 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 의 경우 전자전도도가 아주 낮아 실용화하기에는 어려움이 있다 (J. of Power Sources, 112 (2002) 41-48). 특히 이 재료들을 전기자동차용 하이브리드 (hybrid) 전원으로 사용하기에는 고출력 특성이 LiCoO_2 나 LiMn_2O_4 에 비해 떨어진다.

<17>

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 와 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 등의 일반적인 제법으로는 수용액중에서 중화반응을 이용하여 2 혹은 3원소를 동시에 침전시켜 수산화물이나 산화물 형태의 전구체를 얻고, 이 전구체를 수산화리튬과 혼합, 소성하는 방법이다. 통상적인 공침반응과는 달리, 망간을 포함한 공침입자는 불규칙 판상을 나타내는 것이 보통이며, 탭 밀도가 니켈이나 코발트에 비해 반 정도에 지나지 않는다. 예를 들면, 일본 특개2002-201028에는 불활성 침전법에 의한 종래의 반응기를 사용하였으며, 이때 생성된 침전물의 입자는 입도분포가 아주 넓고 1차입자의 형태가 입자마다 다르다. 또한 마쯔시타전기에서 출원한 PCT W0 02/078105A1의 경우 균일한 입자를 얻기 위해 침전물의 중력을 이용한 중력침전방식의 반응기를 제안하고 있으나, 이 경우 스케일업(scale-up)시 순환펌프의 압력을 증가시켜야 하기 때문에, 비용에 문제가 있으며 부가적인 장비 추가로 인한 공정의 복잡성으로 인해 운전에 문제가 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 종래에는 고속 회전에 의한 구형 입자형성을 유도하는 방법이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법을 적용 했을 경우 종래의 반응기 형태로는 고속 회전에 의해 연속적인 반응기임에도 불구하고 반응물질의 불규칙한 부피변화와 거센 물결에 의한 부피팽창과 입자의 불규칙한 판상형 니켈, 코발트, 망간 복합수산화물로 인해 탭 밀도가 떨어지게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18>

상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 니켈, 망간, 코발트 원소의 산화상태를 제어하고, 금속원소의 치환을 통해 탭 밀도가 향상된 고용량 양극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<19> 본 발명은 기존의 반응기 내벽의 변화를 주고, 스케일업 시에도 커다란 변화 없이 적용될 수 있는 반응기 설계를 제안한다.

<20> 또한, 본 발명은 상기 반응기를 사용한 합성법을 제안하여, 1차입자의 수, 모양 및 크기를 조절함으로써, 입도분포가 균일하고, 치밀한 구형 침전물을 얻을 수 있고, 충전 효율이 높고 충전 밀도가 증대된 고용량, 고안정성 양극활물질을 제공할 수 있게 한다.

<21> 본 발명은 평균 입경이 다른 동종의 활물질이나 이종의 활물질을 혼합하여 충전 밀도를 증대시키는 것을 또다른 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<22> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬이차전지 양극활물질 $Li_{1+\delta}[Ni_xMn_{x-y/2}Co_{1-2x-z}M_yN_z]O_{2-a}P_a$ 또는 $Li_{1+\delta}[Ni_xMn_{x+y}Co_{1-2(x+y)}M_y]O_{2-a}P_a$ ($M = Mg, Zn, Ca, Sr, Cu, Zr, N = Fe, Al, Ga, In, Cr, Ge, Sn, P = F, S, -1/10 \leq \delta \leq 1/10, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1/10, 0 \leq z \leq 1/10, 0 \leq a \leq 0.3$)의 제조방법에 있어서, 금속 전구체, 암모니아수 용액 및 염기성 용액을 반응기에 동시에 투입하여 혼합하여 침전시키는 것으로 금속 복합수산화물을 얻는 단계 및 상기 금속복합수산화물과 리튬 전구체의 혼합반응으로 리튬금속복합수산화물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

<23> 본 발명은 일 실시예로, 상기 금속 전구체로 2종 이상의 금속염을 포함하는 수 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법을 제공한다.

- <24> 본 발명은 일 실시예로, 상기 암모니아 수용액의 농도는 금속 수용액 농도의 0.2 내지 0.3인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법을 제공한다.
- <25> 본 발명은 일 실시예로, 상기 금속 전구체의 상기 반응기에서의 체류시간이 5-10시간인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법을 제공한다.
- <26> 본 발명은 일 실시예로, 상기 염기성 용액은 pH 11.0 내지 11.5가 되도록 투입하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법을 제공한다.
- <27> 본 발명은 일 실시예로, 상기 리튬금속복합산화물을 얻는 단계에서 킬레이팅제로 구연산, 주석산, 글리콜산, 또는 말레인산을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법을 제공한다.
- <28> 본 발명은 다른 실시예로, 리튬이차전지 양극활물질 제조에 사용되는 반응기에 있어서, 회전날개가 역 날개식으로 설계되고, 배플(baffle)이 내벽과 이격된 구조인 것을 특징으로 하는 반응기를 제공한다.
- <29> 본 발명은 일 실시예로, 상기 배플은 3개인 것을 특징으로 하는 반응기를 제공한다.
- <30> 본 발명은 다른 실시예로, 상기 리튬이차전지 양극활물질 제조방법으로 제조된 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <31> 본 발명은 일 실시예로, 1차입자의 입경이 0.1~2 μm 이고, 2차입자의 평균입경이 10 μm 이며, 층상 암염 구조를 갖는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <32> 본 발명은 일 실시예로, 니켈 산화가는 2.0, 망간 산화가는 4.0, 코발트 산화가는 3.0인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.

- <33> 본 발명은 일 실시예로, 상기 양극활물질보다 평균입경이 작은 리튬복합산화물 B를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <34> 본 발명은 일 실시예로, 상기 리튬복합산화물 B의 평균입경은 상기 양극활물질 평균입경의 90%이하임을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <35> 본 발명은 일 실시예로, 상기 리튬복합산화물 B가 5 내지 40중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <36> 본 발명은 일 실시예로, 상기 리튬복합산화물 B는 상기 양극활물질과 동일한 조성이거나, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{P} = \text{F}, \text{S}, \text{X} \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$)로 표시되는 것임을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질을 제공한다.
- <37> 본 발명의 양극활물질은 일반식 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 또는 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{N} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P} = \text{F}, \text{S}, -1/10 \leq \delta \leq 1/10, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1/10, 0 \leq z \leq 1/10, 0 \leq a \leq 0.3$)으로 표시되고, 1차입자가 응집되어 2차입자를 형성한 것으로, 이것은 도 8(a) 및 (b)에서 확인할 수 있다. 이때, 1차입자의 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 이고, 2차입자의 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다. 1차입자의 평균입경을 $1\mu\text{m}$ 로 하는 것에 의해 충방전의 반응성을 높이고 전지의 고율특성을 향상시키는 한편, 2차입자의 평균입경을 $10\mu\text{m}$ 로 하는 것에 의해 리튬복합산화물의 충전성을 높이고 코팅력을 향상시켜 전극을 고용량화 할 수 있다.

- <38> 본 발명의 양극활물질 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 또는 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 에서 Ni의 산화수는 2가, Mn의 산화수는 4가, Co의

산화수는 3가, 치환금속인 M은 2가와 N은 3가인 것을 특징으로 한다. 특히, Mn의 산화수가 4가인 것은 기존 사방정계나 층상구조 LiMnO_2 에서 Mn의 3가 4가 산화/환원반응에 의해 야기된 안-텔러 효과 구조전이를 방지 할 수 있어 충방전시 구조 안정화를 꾀할 수 있다.

<39> 본 발명의 양극활물질의 제조에는 본 발명자가 고안한 반응기를 이용하였다. 상기 반응기는 회전날개가 역 날개식으로 설계되고, 3개의 배플(baffle)이 내벽과 2~3cm 이격된 구조이다. 역 날개식 설계는 상하 균일 혼합을 위한 것이고, 반응기의 내면에 설치된 배플(baffle)을 내벽과 이격시키는 것은 물결의 세기와 농도를 조절하며, 터블런트(turbulent) 효과를 증대시켜 반응액의 지역적 불균일성을 해결하기 위한 것이다. 도1은 본 발명의 반응기의 사시도이다.

<40> 본 발명의 반응기를 이용한 경우, 기존의 반응기를 사용한 경우 보다 얻어진 수산화물의 탭 밀도는 약 10% 이상 향상되었다. 본 발명에서 바람직한 수산화물의 탭 밀도는 $1.95\text{g}/\text{cm}^2$, 특별히 바람직하게는 $2.1\text{g}/\text{cm}^2$ 이상, 보다 바람직하게는 $2.4\text{g}/\text{cm}^2$ 이다.

<41> 또한, 본 발명에서 양극활물질 제조방법은 기존의 금속용액에 암모니아수를 먼저 섞은 후 침전시키는 암모니아 혼합법 (Ammonia complex method)과는 달리 2종 이상의 금속 수용액, 암모니아수 용액, NaOH 수용액을 각각 반응기에 투입함으로써, 망간 이온의 초기 산화를 방지하여 입자의 균일성과 금속원소들이 균일하게 분포된 침전물을 얻을 수 있다. 또한, 반응용액에 초음파를 가하여 1차입자의 성장을 촉진시키므로써, 치밀한 니켈, 망간, 코발트 수산화물을 얻었다. 상기 금속 수용액은 2M 내지 3M 농도의 것을 사용하고, 암모니아수 용액은 금속 수용액 농도의 0.2 내지 0.3 이상

의 농도, NaOH수용액은 4M 내지 5M 농도의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 암모니아수 용액의 농도를 금속 수용액 농도의 0.2 내지 0.3으로 하는 것은 암모니아는 금속 전구체와 1 대 1로 반응하지만, 중간 생성물이 다시 암모니아로 회수되어 사용될 수 있기 때문이며, 나아가 이것이 양극활물질 결정성을 높이고 안정화하기 위한 최적의 조건이기 때문이다.

<42> 구체적으로, 먼저 니켈, 망간, 코발트 및 치환 금속염들을 증류수에 용해한 후, 암모니아수 용액, NaOH 수용액과 함께 각각 반응기에 투입하였다. 공침법은 수용액중에서 중화반응을 이용하여 2원소 이상을 동시에 침전시켜 복합 수산화물을 얻는 방법이다. 반응기가 정성상태에 도달한 후 반응기 상단에 설치된 오버플로 파이프 (overflow pipe)를 통해 배출되는 복합수산화물을 연속적으로 얻었다. 용액의 평균 체류시간은 6시간으로 조절하였으며, pH는 11.0 내지 11.5로 반응기의 온도는 50℃ 내지 55℃로 유지시켰다. 이렇게 반응기의 온도를 높이는 이유는 생성된 코발트 수산화물이 낮은 온도에서는 착염 형태로 침전되기 때문에 고밀도 복합수산화물을 얻기 어렵기 때문이다. 얻어진 복합수산화물을 증류수로 세척 후 여과하고 110℃, 15시간 건조하여 사용하거나 450℃, 5시간 열처리하여 전구체로 사용하였다. 얻어진 전구체를 리튬수산화물과 충분히 혼합하는 건식 방법을 사용하거나, 리튬수산화물과 킬레이팅제인 구연산이 혼합된 수용액에 전구체를 혼합 후 증류수를 제거하는 습식 방법을 사용하였으며, 리튬이 혼합된 전구체를 1000℃에서 10시간 소성하여 리튬복합산화물을 제조하였다.

<43> 한 가지의 리튬복합산화물을 단독으로 양극활물질로 사용할 수 있지만, 평균입경이 작은 리튬복합산화물을 혼합하는 것에 의해, 양극활물질의 충전성을 더욱 향상

시키므로써 전극의 용량을 높일 수 있다. 이것은 평균입경이 작은 리튬복합산화물로 리튬복합산화물의 빈공간을 메워 양극활물질의 충전밀도를 향상시키기 때문이다. 평균입경이 큰 리튬복합산화물을 A라 하고 평균입경이 작은 리튬복합산화물 B라 하면 A와 B 평균입경의 차이는 A 평균입경의 10%이상인 것이 바람직하다. 다시 말하여, 리튬복합산화물 B의 평균입경은 A의 평균입경의 90%이하인 것이 바람직하다. 두 리튬복합산화물의 평균입경의 차이가 A 평균입경의 10%이하이면, 즉 A와 B의 평균입경의 차이가 작은 경우는 전술한 효과가 작아지고 A를 단독으로 사용하는 경우와 마찬가지로 결과이다. 또 B의 평균입경의 하한치는 $1\mu\text{m}$ 이며, 이것보다 작아지면 활물질로서의 특성이 저하되고 혼합 사용하는 효과가 작아진다. 상기 리튬복합산화물 B의 평균입경이란 리튬산화물이 1차입자로 구성되어 있는 경우는 그 입경의 평균을, 1차입자가 응집되어 2차입자를 형성하는 경우는 2차입자의 입경 평균을 의미한다. 단, 리튬복합산화물 B는 1차입자가 응집되어 2차입자를 형성한 형태의 것이 바람직하다. 리튬복합산화물 B의 비율은 양극활물질 중 5-40중량%로 하는 것이 바람직하며 10-30중량%가 더욱 바람직하다. 이것보다 작은 경우는 리튬복합산화물 A를 단독으로 사용하는 경우와 차이가 적어지고, 이것보다 많은 경우는 리튬복합산화물 A의 비율이 적어져 그 효과가 감소하기 때문이다.

<44>

리튬복합산화물 B를 리튬복합산화물 A와 이종의 것으로 사용하면 전자전도성이 높이거나, 고용량을 달성할 수 있다. 예를 들어, 전자전도성이 우수한 LiCoO_2 를 혼합하는 경우 고용과 저온 특성을 향상시킬 수 있다. 또는 열적안정성은 떨어지나, 고용량 재료인 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{P} = \text{F}, \text{S}, \text{X} \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$)를 리튬복합산화물 B로 사용하는 경우, 열적 안정성이 우수한 리튬복합산화물

화물 A가 양극활물질의 열적 안정성을 보상하기 때문에 고용량, 고안정성 양극활물질을 제공 할 수 있는 것이다.

<45> 본 발명에 따른 리튬이차전지에 사용될 수 있는 전해질로는 에스테르(ester), 예를 들면 에틸렌 카보네이트(ethylene carbornate) (EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) (PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) (BC) 및 비닐렌 카보네이트(carbonate) (VC) 등의 환상 카보네이트(carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) (DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate) (DEC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate) (EMC) 및 지푸로필카보네토(DPC) 등의 비환상 카보네이트(carbonate), 포름산 메틸(methyl) IMF), 초산메틸(MA), 프로피온산 메틸(methyl) (MP) 및 프로피온산 에틸(ethyl) 등의 지방족 카르본산 에스테르(ester), 부틸로 락톤(lactone) (GBL) 등의 환상 카르본산 에스테르(ester) 등을 들 수 있다. 환상 카보네이트(carbonate)로서는 EC, PC, VC 등이 특별히 바람직하다. 또 필요에 따라 지방족 카르본산 에스테르(ester)를 20%이하의 범위에서 포함하는 것도 바람직하다.

<46> 이러한 용매에 용해하는 리튬염으로는 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borate), 저급 지방족 카르본산 리튬(Lithium), 클로로보란 리튬(chloro borane Lithium), 사 페닐 붕산 리튬(Lithium), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 등의 이미드(imide)류 등을 들 수 있다. 이것들은 사용하는 전해액 등에 각각 단독으로 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합시키고 사용할 수 있다. 이중에서, 특별히 LiPF_6 을 포함시키는 것이 보다 바람직하다. 또 전해액을 불연성으로 하기 위해 사염

화탄소, 삼불화 염화 에틸렌(ethylene), 혹은 인이 포함된 인산염 등을 전해액에 포함시킬 수 있다.

<47> 또 다음과 같이 고체 전해질도 이용할 수 있다. 무기 고체 전해질에는, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, 황화 인 화합물 등이 유효하다. 유기 고체전해질로는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리 불화 비닐리덴 (vinylidene), 플루오르 프로필렌 (Fluoro propylene) 등이나 이러한 유도체, 혼합물, 복합체 등의 폴리머 (polymer) 재료가 유효하다.

<48> 세퍼레이터는 다공성 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌계 혹은 폴리프로필렌계 폴리머를 주로 사용한다.

<49> 본 발명에 사용되는 음극재료로서는, 리튬 (Lithium), 리튬 (Lithium) 합금, 합금, 금속간 화합물, 탄소, 유기 화합물, 무기 화합물, 금속 착체 및 유기 고분자 화합물 등 리튬이온을 흡장·방출할 수 있는 화합물이면 좋다. 이것들은 각각 단독으로, 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합시키고 이용할 수 있다. 리튬 (Lithium) 합금으로서, Li-Al계 합금, Li-Al-Mn계 합금, Li-Al-Mg계 합금, Li-Al-Sn계 합금, Li-Al-In계 합금, Li-Al-Cd계 합금, Li-Al-Te계 합금, Li-Ga계 합금, Li-Cd계 합금, Li-In계 합금, Li-Pb계 합금, Li-Bi계 합금 및 Li-Mg계 합금 등을 들 수 있다. 합금, 금속간 화합물로서는 천이 금속과 규소의 화합물이나 천이 금속과 주석 (tin)의 화합물 등을 들 수 있고, 특별히 니켈 (nickel)과 규소의 화합물이 바람직하다. 탄소성질 재료로서는, 코크스 (coke), 열분해 탄소 류, 천연 흑연, 인조 흑연, 메소 카본마이크로 비즈 (carbon micro beads), 흑연화 메소 페이즈 (phase) 소 구

체, 기상 성장 탄소, 유리상 탄소 류, 탄소섬유{폴리 아크릴로 니트릴 (poly acrylonitrile) 계, 피치 (pitch) 계, 셀룰로오스 (cellulose) 계, 기상 성장 탄소계}, 부정형 탄소 및 유기물이 소성되는 탄소 등을 들 수 있다. 이것들은 각각 단독으로, 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합시키고 이용해도 좋다. 또한 외장재로는 금속캔 또는 알루미늄과 몇겹의 폴리머층으로 구성된 포장재를 주로 사용한다.

<50> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이들 실시예로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<51> 실시예1

<52> 도1의 반응기 (용량 4L, 회전모터의 출력 80W이상)에 증류수 4L을 넣은 뒤 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH를 11.0으로 조절 한 후 질소가스를 반응기에 1L/분의 속도로 버블링하여 용존산소를 제거하였다. 반응기의 온도를 50℃로 유지시키면서 1000rpm으로 교반하였다. 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속 수용액을 0.5L/hr로, 0.9M 농도의 암모니아 용액을 0.35L/hr로 반응기에 연속적으로 투입하였다. 5M 농도의 수산화나트륨 용액은 pH 조정의 역할을 하는데, 정해진 pH에 따라 자동으로 공급되었다. 이때 pH는 11.0으로 조절하였다. 용액의 평균체류시간은 6시간 정도로 유량을 조절하였으며, 반응이 정성상태에 도달 한 후 오버플로파이프 (overflow pipe)를 통하여 구형의 니켈망간코발트 복합수산화물을 연속적으로 얻었다. 얻은 수산화물은 110℃에서 15시간 건조시키고 자연 산화 시켰다.

<53> 그런다음, 수산화리튬 43.2g과 구연산 4.75g을 증류수에 녹인 용액에 상기 니켈망간코발트 복합 수산화물 95g을 혼합한 후, 질소 퍼지를 행하면서 80℃로 유지시키

면서 증류수를 제거했다. 얻어진 혼합물을 2°C/min 승온 속도로 가열한 후 450~500°C에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 행하였으며, 뒤이어 1000°C에서 10시간 소성시켰다. 그런다음, 700°C에서 10시간 어닐링시켜 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 얻었다.

<54> 도2 (a)는 양극활물질 분말의 FE-SEM사진이다. 수득된 양극활물질 분말은 1차입자의 평균입경이 $1\mu\text{m}$, 2차입자의 평균입경이 $10\mu\text{m}$, BET 비표면적은 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 였으며, 그 입도분포가 아주 균일하였다. 또한, 분말의 탭 밀도는 $2.0\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 이였다. 도 2 (b)의 비교예1 사진과 비교할 때, 실시예1의 양극활물질이 구형임을 알 수 있다.

<55> 제조된 양극활물질과 도전재로 아세틸렌블랙, 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)를 80:10:10의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120°C에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 리튬호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막 (셀가르드 엘엘씨 제, Celgard 2300, 두께: $25\mu\text{m}$)을 세퍼레이터로 하고, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트가 부피비로 1:1로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조공정에 따라 코인형의 반쪽 전지를 제조하였다. 제조된 코인 전지를 전기화학 분석장치 (Toyo System, Toscat 3100U)를 사용하여 2.8~4.3V 영역에서 전지특성을 평가하였다.

<56> 실시예2

<57> 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속수용액 대신에 황산니켈, 황산망간, 황산코발트 및 황산마그네슘의 몰비가 1:0.98:1:0.04

로 혼합된 금속수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다. 도3 (b)는 수득된 양극활물질 분말의 FE-SEM 사진이다.

<58> 실시예3

<59> 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속수용액 대신에 황산니켈, 황산망간, 황산코발트 및 보론산의 몰비가 1:1:0.96:0.04로 혼합된 금속수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.04}\text{B}_{0.04}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다. 도 3 (c)는 수득된 양극활물질 분말의 FE-SEM 사진이다.

<60> 실시예4

<61> 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속수용액 대신에 황산니켈과 황산망간의 몰비가 1:1로 혼합된 금속수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<62> 실시예5

<63> 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속수용액 대신에 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트의 몰비가 2:2:1로 혼합된 금속수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<64> 비교예1

<65> 배플 1개가 반응기 내벽에 붙어있는 반응기를 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<66> 실시예1 내지 5에서 제조된 양극활물질 분말과 비교예1에서 제조된 양극활물질 분말의 특성치를 표1에 나타내었다.

<67> 【표 1】

	조성식	입경분포 (μm)		탭밀도 (g/cm ³)	5th방전용량 (mAh/g)
		1차입자	2차입자		
실시예 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	1-2	10	2.1	159
실시예 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$	1-2	10	2.7	153
실시예 3	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.04}\text{B}_{0.04}]\text{O}_2$	2-3	10	2.2	157
실시예 4	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$	0.1-0.2	1-20	2.2	149
실시예 5	$\text{Li}[\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$	0.5-1	10	2.3	156
비교예 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	1-2	1-15	2.0	160

<68> 상기 표에서와 같이 본 발명의 반응기를 사용한 경우, 탭밀도가 향상되고, 2차 입자의 입도가 균일하다는 것을 알 수 있다. 특히, 탭밀도의 향상은 실시예2에서 두드러진다. 탭밀도 향상으로 단위 부피당 방전용량이 향상되는데 이것은 도4(b) 부피당 비방전용량을 나타낸 그래프에서 확인된다. 즉, 탭밀도 실시예2의 방전용량이 실시예1 및 3에 비해 탁월히 향상되었음을 알 수 있다.

<69> 실시예6

<70> 몰비 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.02$ 가 되도록 수산화리튬과 니켈망간코발트 복합수산화물을 정량하여 충분히 혼합한 것을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<71> 실시예7

<72> 반응기 pH를 11.0에서 11.2로 조절한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 합성하고 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<73> 실시예8

<74> 실시예1과 실시예7에서 얻어진 분말을 각각 A와 B로 표시 하였을 때 A:B의 비율을 8:2로 혼합하여 양극활물질로 사용하였으며, 실시예1과 동일한 방법으로 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<75> 실시예9

<76> 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트 몰비가 1:1:1로 혼합된 3M 농도의 금속수용액 대신에 황산니켈 과 황산코발트의 몰 비가 4:1로 혼합된 금속수용액을 사용한 것

을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 니켈코발트 수산화물을 얻었다. 110℃에서 15시간 건조시켜 얻은 니켈코발트 복합수산화물과 몰비 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.02$ 가 되도록 수산화리튬을 정량 후 충분히 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 2℃/min 승온 속도로 가열한 후 450~600℃에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 행하였으며, 뒤이어 1000℃에서 10시간 소성시킨 후 700℃까지 10시간 어닐링 하여 2℃/min의 속도로 냉각시키는 것으로 양극활물질 $\text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ 을 얻었다. 코인형의 반쪽전지는 실시예1과 같은 방법으로 제조하였다.

<77> 실시예10

<78> 실시예1과 실시예9에서 얻어진 분말을 각각 A와 B로 표시 하였을때 A:B의 비율을 8:2로 혼합하여 양극활물질로 사용하였으며, 실시예1과 동일한 방법으로 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

<79> 실시예11

<80> 실시예1과 같이 니켈망간코발트 복합수산화물을 합성하고 몰비 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.02$ 가 되도록 LiF와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 충분히 혼합하였다. 이렇게 얻어진 혼합물을 2℃/min 승온 속도로 가열한 후 450~600℃에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 행하였으며, 뒤이어 1000℃에서 10시간 소성시킨 후 700℃까지 10시간 어닐링하고, 2℃/min의 속도로 냉각 시켜 양극활물질 분말 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{0.2933}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_{1.92}\text{F}_{0.08}$ 를 제조하였다.

<81> 실시예 7 내지 11에서 제조된 양극활물질 분말과 비교예1에서 제조된 양극활물질 분말의 특성치를 표2에 나타내었다.

<82> 【표 2】

	B의 조성식	B의 평균 입경 (μm)	중량%		탭밀도 (g/cm^3)	5th방전용량 (mAh/g)
			A	B		
실시예 7	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	5-8	-	100	2.0	160
실시예 8	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	5-8	80	20	2.1	159
실시예 9	$\text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$	5-10	-	100	2.4	180
실시예 10	$\text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$	5-10	80	20	2.2	172
실시예 11	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{0.2933}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_{1.92}\text{F}_{0.08}$	10		100	2.6	157
비교예 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	1-10	100	-	2.1	160

<83> 실시예1과 실시예8을 비교하면 탭밀도와 방전용량에 있어서는 큰 차이가 없었다. 그러나, 실시예1 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 단독)과 실시예10($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2 + \text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$)을 비교하면, 탭밀도도 증가하였고, 특히, 5사이클 후 방전용량이 159mAh/g에서 172mAh/g로 증가하였음을 알 수 있다. 따라서, 고용량 재료인 $\text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ 를 사용하였을 때 양극활물질의 용량이 증가됨을 확인할 수 있었다.

<84> 도10a 내지 c는 실시예1에서 제조된 양극활물질의 충방전에 따른 dQ/dV 곡선 (도9)에서 표시된 지점의 XANES(X-ray absorption near edge structure) 분석 결과이다. Ni, Co 및 Mn의 K-edge상의 산화수의 변화는 거의 유사하다. Ni의 K-edge의 경우, 2+에서 4+로 충방전 중 이동되는 것이 확인되었으며, Co의 K-edge는 일부가 4.5V이상에서 3+에서 4+로, Mn의 K-edge의 경우는 4+로 고정되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 특히, 본 발명의 양극활물질은 Mn의 산화/환원반응에 의한 변환 (3+에서 4+)으로 나타나는 구조전이 문제를 해결할 수 있음을 보여준다. 이러한 양상은 실시예1 뿐만 아니라, 실시예2 내지 11에서 제조된 양극활물질에서 공통된 현상이었다.

【발명의 효과】

<85> 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질은 수명특성, 고율특성, 열적안정성 등이 우수하며, 고용량 또는 고에너지 밀도를 나타낸다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬이차전지 양극활물질 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x \text{Mn}_{x-y/2} \text{Co}_{1-2x-z} \text{M}_y \text{N}_z] \text{O}_{2-a} \text{P}_a$ 또는 $\text{Li}_{1+\delta} [\text{Ni}_x \text{Mn}_{x+y} \text{Co}_{1-2(x+y)} \text{M}_y] \text{O}_{2-a} \text{P}_a$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{N} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P} = \text{F}, \text{S}, -1/10 \leq \delta \leq 1/10, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1/10, 0 \leq z \leq 1/10, 0 \leq a \leq 0.3$)의 제조방법에 있어서, 금속 전구체, 암모니아수용액 및 염기성 용액을 반응기에 동시에 투입하여 혼합하여 침전시키는 것으로 금속복합수산화물을 얻는 단계 및 상기 금속복합수산화물과 리튬 전구체의 혼합반응으로 리튬금속복합산화물을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에서, 상기 금속 전구체로 2종 이상의 금속염을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 3】

제 2 항에서, 상기 암모니아 수용액의 농도는 금속 수용액 농도의 0.2 내지 0.3인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에서, 상기 금속 전구체의 상기 반응기에서의 체류시간이 5-10시간인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에서, 상기 염기성 용액은 pH 11.0 내지 11.5가 되도록 투입하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에서, 상기 리튬금속복합산화물을 얻는 단계에서 킬레이팅제로 구연산, 주석산, 글리콜산, 또는 말레인산을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질 제조방법.

【청구항 7】

리튬이차전지 양극활물질 제조에 사용되는 반응기에 있어서, 회전날개가 역 날개식으로 설계되고, 배플(baffle)이 내벽과 이격된 구조인 것을 특징으로 하는 반응기.

【청구항 8】

제 7 항에서, 상기 배플은 3개인 것을 특징으로 하는 반응기.

【청구항 9】

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 10】

제 9 항에서, 1차입자의 입경이 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 이고, 2차입자의 평균입경이 $10\mu\text{m}$ 이며, 층상 암염 구조를 갖는 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 11】

제 9 항에서, 니켈 산화가는 2.0, 망간 산화가는 4.0, 코발트 산화가는 3.0인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 12】

제 9 항에서, 상기 양극활물질보다 평균입경이 작은 리튬복합산화물 B를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 13】

제 12 항에서, 상기 리튬복합산화물 B의 평균입경은 제 9 항의 양극활물질 평균 입경의 90%이하임을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 14】

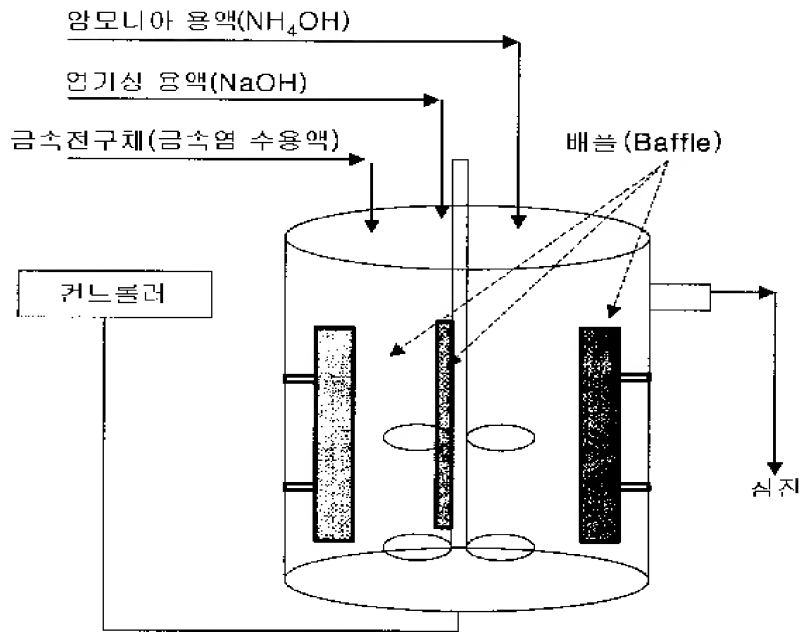
제 12 항에서, 상기 리튬복합산화물 B가 5 내지 40중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.

【청구항 15】

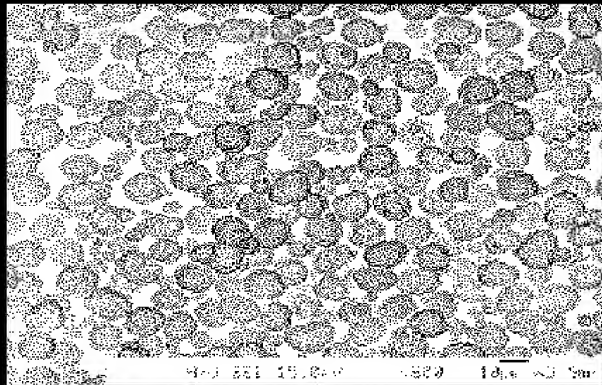
제 12 항에서, 상기 리튬복합산화물 B는 제 8 항의 양극활물질과 동일한 조성이거나, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{P} = \text{F}, \text{S}, \text{X} \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$)로 표시되는 것임을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.

【도면】

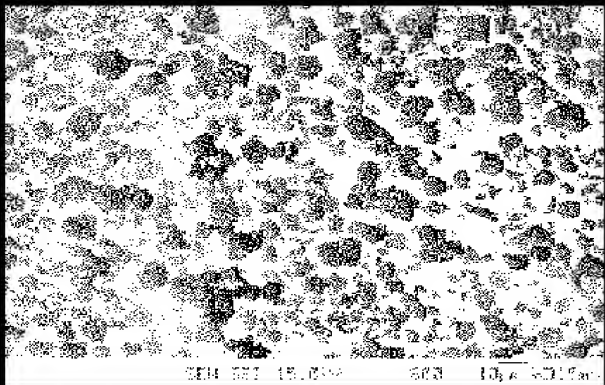
【도 1】



【도 2】

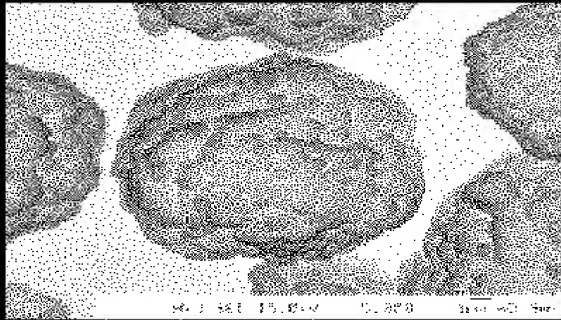


(a) 실시예 1



(b) 비교예 1

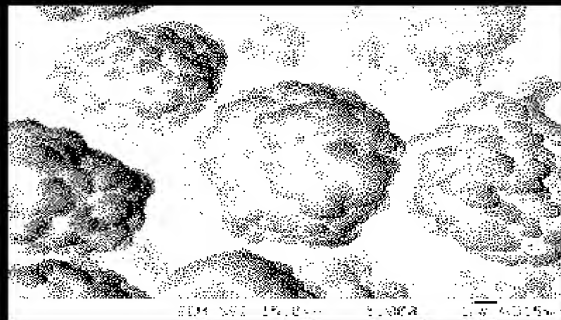
【도 3】



(a) 실시예 1

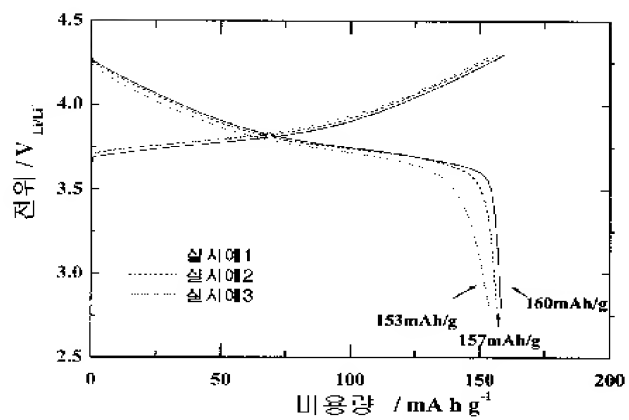


(b) 실시예 2

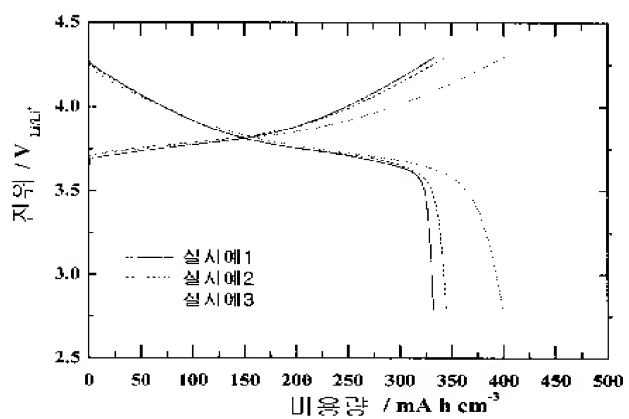


(c) 실시예 3

【도 4】

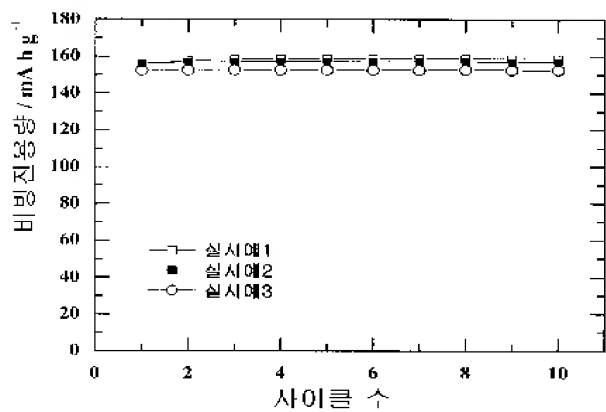


(a) 질량 당

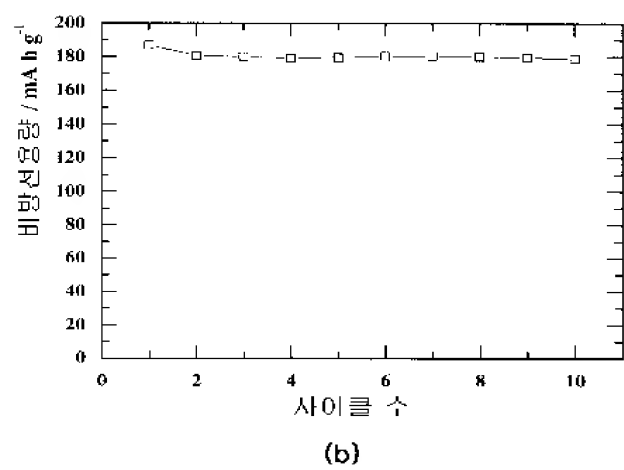
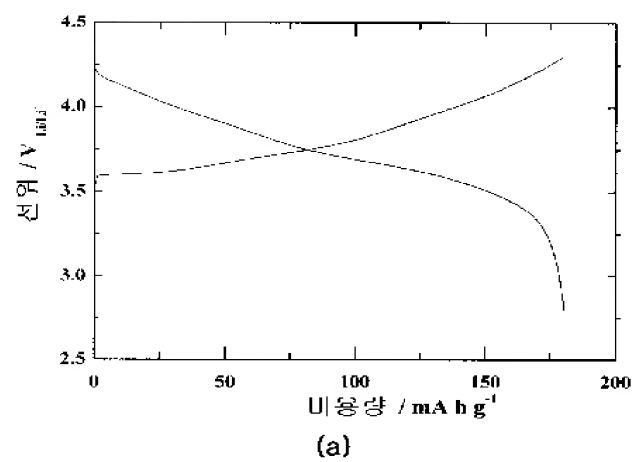


(b) 부피 당

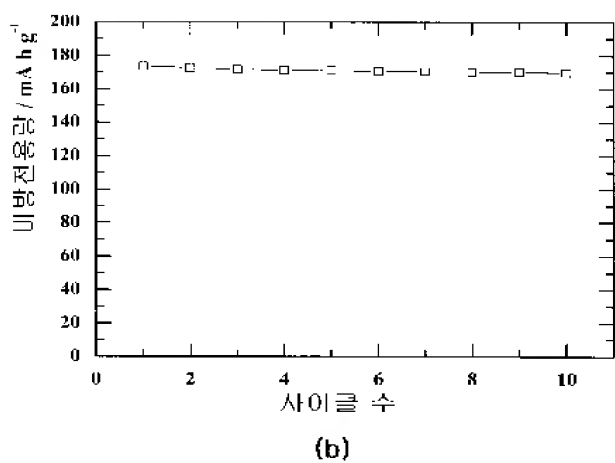
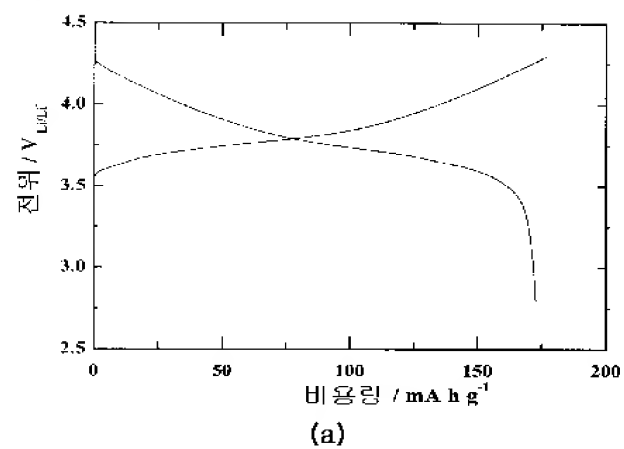
【도 5】



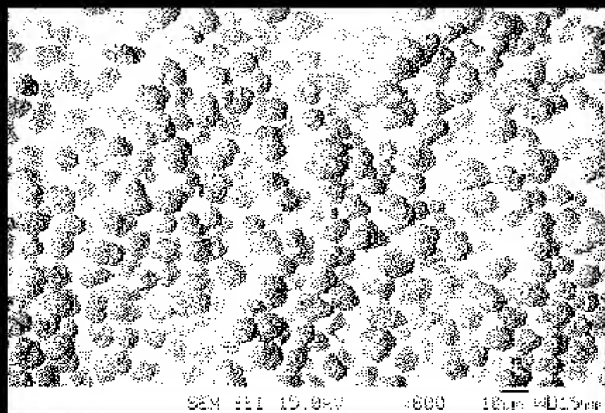
【도 6】



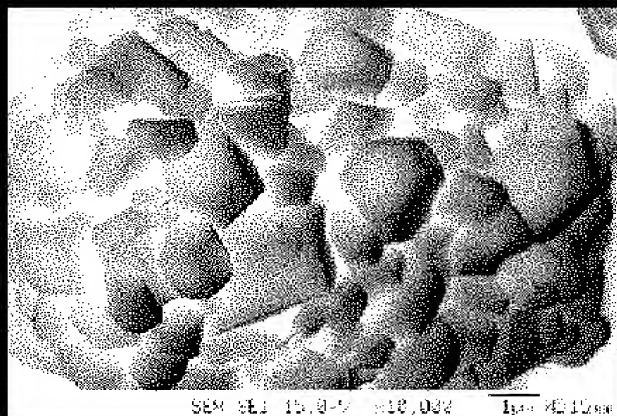
【도 7】



【도 8】

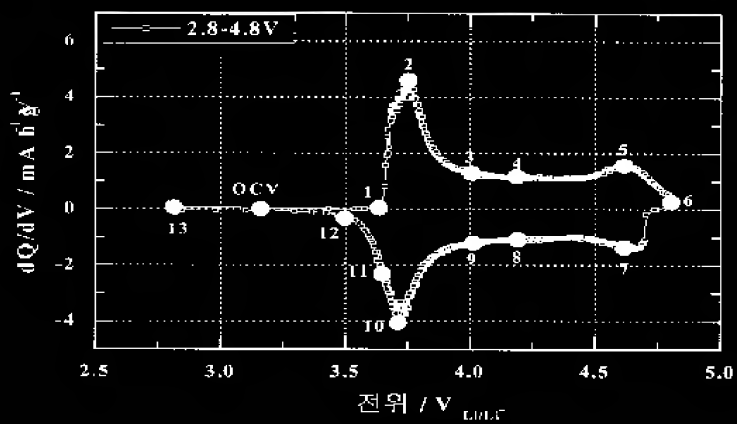


(a)

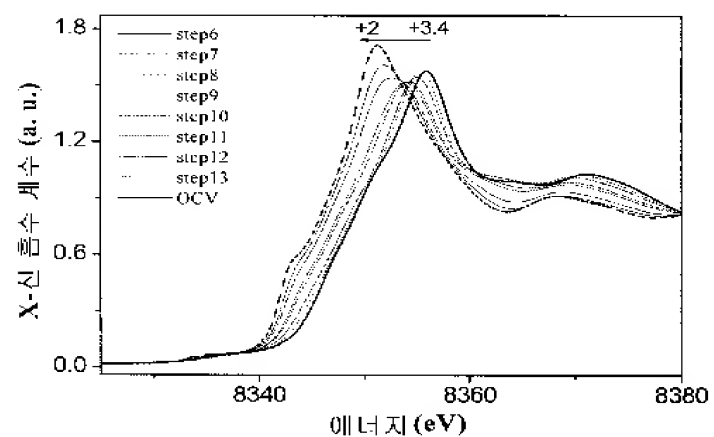
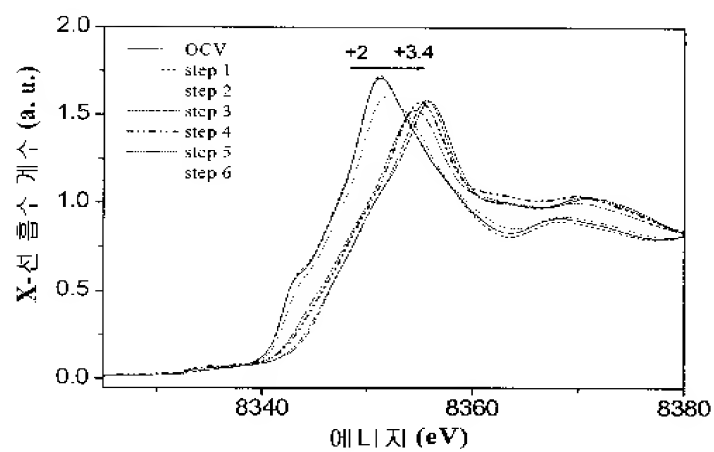


(b)

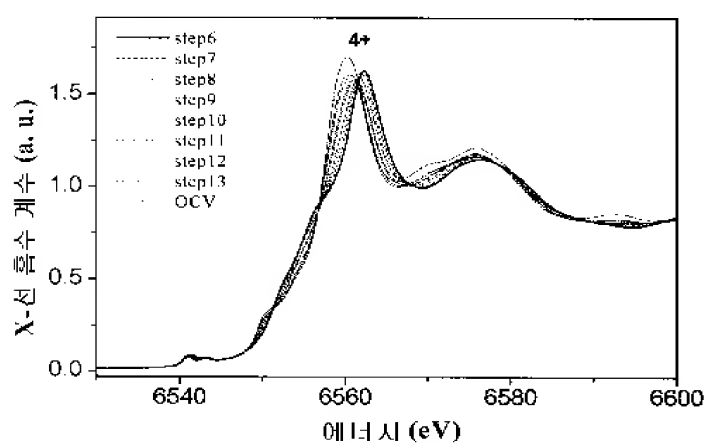
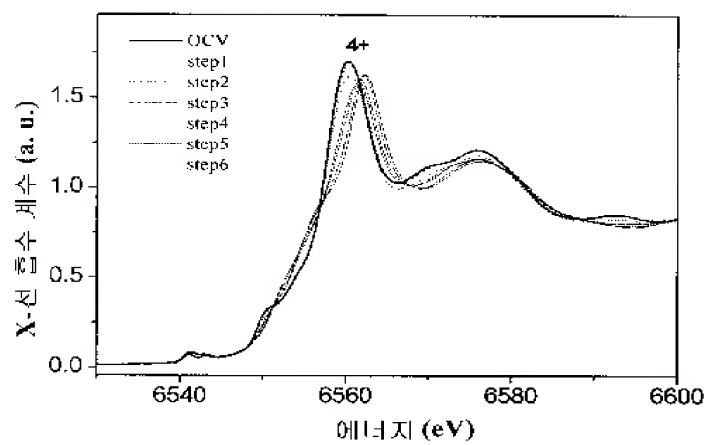
【도 9】



【도 10a】



【도 10b】



【도 10c】

